

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-149507

(43)Date of publication of application : 05.06.2001

---

(51)Int.Cl.

A63B 37/00

A63B 37/04

---

(21)Application number : 11-337000

(71)Applicant : BRIDGESTONE SPORTS CO LTD

(22)Date of filing : 29.11.1999

(72)Inventor : SHINDO JUN

---

## (54) GOLF BALL

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a golf ball having excellent workability, high repulsiveness, an improved initial velocity and an increased distance.

SOLUTION: This golf ball consists of a thermal molding of a rubber composition formed by using (A) 10 to 100 mass parts polybutadiene which contains  $\geq 90\%$  cis-1,4 bond, has  $\leq 3.5$  in the ratio of the weight average molecular weight to the number average molecular weight and is synthesized by using a rear earth element catalyst and (B) 90 to 0 mass parts polybutadiene with contains  $\geq 90\%$  cis-1,4 bond, is  $\geq 3.5$  in the ratio of the weight average molecular weight to the number average molecular weight and is  $\geq 50$  in Mooney viscosity (100° C, ML1+4) as the essential components of the base material rubber as a constitution element.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-149507

(P2001-149507A)

(43) 公開日 平成13年6月5日 (2001.6.5)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

A 6 3 B 37/00

A 6 3 B 37/00

S

37/04

37/04

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-337000

(71) 出願人 592014104

(22) 出願日 平成11年11月29日 (1999. 11. 29)

ブリヂストンスポーツ株式会社

東京都品川区南大井6丁目22番7号

(72) 発明者 進藤 潤

埼玉県秩父市大野原20番地

ブリヂストン

スポーツ株式会社内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ゴルフボール

(57) 【要約】

【解決手段】 (A) シス-1, 4結合を90%以上含有し、重量平均分子量と数平均分子量との比が3.5未満である希土類元素系触媒を用いて合成されたポリブタジエン10~100質量部と、(B) シス-1, 4結合を90%以上含有し、重量平均分子量と数平均分子量との比が3.5以上で、ムーニー粘度(100℃, M.L. 1+4)が50以上であるポリブタジエン90~0質量部とからなるポリブタジエンを基材ゴムの主成分とするゴム組成物の加熱成形物を構成要素とすることを特徴とするゴルフボール。

【効果】 本発明のゴルフボールは、加工性に優れ、しかも反発性が高く、初速が向上して飛距離が増大したものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) シス-1, 4 結合を 90% 以上含有し、重量平均分子量と数平均分子量との比が 3.5 未満である希土類元素系触媒を用いて合成されたポリブタジエン 10~100 質量部と、(B) シス-1, 4 結合を 90% 以上含有し、重量平均分子量と数平均分子量との比が 3.5 以上で、ムーニー粘度 (100℃, ML<sub>1+4</sub>) が 50 以上であるポリブタジエン 90~0 質量部とからなるポリブタジエンを基材ゴムの主成分とするゴム組成物の加熱成形物を構成要素とすることを特徴とするゴルフボール。

【請求項 2】 上記ポリブタジエン (A) のムーニー粘度 (100℃, ML<sub>1+4</sub>) が 20~50 である請求項 1 記載のゴルフボール。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、加工性が良好である上、高反発性を与えるゴム組成物を用いたゴルフボールに関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 ゴルフボールは、ソリッドゴルフボールと糸巻きゴルフボールに大別されるが、ソリッドゴルフボールにおいては、ワンピースソリッドゴルフボール、ツーピース以上のマルチプルソリッドゴルフボールのソリッドコア、場合によってはスリーピース以上のマルチプルソリッドゴルフボールの中間層やカバーの材料にゴム組成物が用いられている。また、糸巻きゴルフボールにおいては、ソリッドセンター、糸ゴムなどの材料にゴム組成物が用いられている。

【0003】 このようなゴルフボールに使用されるゴム組成物は、一般に高反発性を有することが望まれるが、従来、高反発性ゴム組成物の開発に際しては、ゴム組成物の主成分を構成する基材ゴムとしては、高ムーニー粘度、高平均分子量を与えるものが高反発性の重要な指標とされている。

【0004】 例えば、従来提案されているゴルフボール用ゴム組成物としては、ポリブタジエンとして、ニッケル系触媒及び／又はコバルト系触媒を用いて合成され、且つムーニー粘度 [ML<sub>1+4</sub> (100℃)] が 70~100 であるポリブタジエンに対し、ランタン系希土類元素化合物からなる触媒を用いて合成され、且つムーニー粘度 [ML<sub>1+4</sub> (100℃)] が 30~90 であるポリブタジエン 50 質量部未満又はニッケル系触媒及び／又はコバルト系触媒を用いて合成され、且つムーニー粘度 [ML<sub>1+4</sub> (100℃)] が 20~50 であるポリブタジエン 20~80 質量部をブレンドし、ポリブタジエンの総量を 100 質量部としたもの (特公平 6-80123 号公報)、シス-1, 4 結合を少なくとも 80% 以上有し、数平均分子量が  $4.0 \times 10^4$  を超える超高分子

量ポリブタジエンゴム 5~50 質量% 及びシス-1, 4 結合を少なくとも 80% 以上有し、数平均分子量  $4.0 \times 10^4$  未満のポリブタジエンゴム約 95~50 質量% との溶液混合物から得られた固形ポリブタジエン (特開平 3-151985 号公報)、①ランタン系希土類元素化合物系触媒、ニッケル系触媒又はコバルト系触媒のいずれかを用いて得られるシス-1, 4 結合を少なくとも 40% 以上含有し、ムーニー粘度 [ML<sub>1+4</sub> (100℃)] が 50~70 のポリブタジエン又は上記ポリブタジエンの触媒が異なるものの混合物 60~95 質量%、②シス-1, 4 結合を少なくとも 90% 以上含有し、ムーニー粘度 [ML<sub>1+4</sub> (100℃)] が 70~90 のポリイソブレン 5~40 質量% との混合物をゴム成分としたもの (特開平 6-190083 号公報)、基材ゴムがムーニー粘度 [ML<sub>1+4</sub> (100℃)] 45~90、数平均分子量 (Mn) と重量平均分子量 (Mw) との比 (Mw/Mn) 4.0~8.0、及びシス-1, 4 結合を少なくとも 80% 以上有するポリブタジエンゴムを少なくとも 40 質量% 以上含有するもの (特許第 2644226 号公報) などがある。

【0005】 ここで、ゴム組成物の加工性は、ゴルフボール製造業者にとっては無視できない重要な問題である。ゴム組成物の加工性能を改善するためには、分子量分布は広い方がよく、またムーニー粘度は低い方がよいとされていたが、通常、分子量分布を広くし、ムーニー粘度を低くすると反発性を落とすものであり、このため上述したように、高ムーニー粘度のポリブタジエンとポリイソブレンとをブレンドしたり (特開平 6-190083 号公報)、高ムーニー粘度で分子量分布の広いポリブタジエンを用いたり (特許第 2644226 号公報)、高分子量のポリブタジエンと低分子量のポリブタジエンとをブレンドしたり (特開平 3-151985 号公報)、低ムーニー粘度のポリブタジエンと高ムーニー粘度のポリブタジエンとをブレンドしたり (特公平 6-80123 号公報) することにより、反発性と加工性とを両立させることが行われている。

【0006】 しかしながら、更に高反発性を有し、且つ加工性に優れたものが望まれる。

【0007】 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、優れた加工性を有し、且つ高反発性を与えるゴム組成物を用いることで、製造性に優れ、しかも初速度が大きく、飛距離の増大したゴルフボールを提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】 本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、(A) シス-1, 4 結合を 90% 以上含有し、重量平均分子量と数平均分子量との比が 3.5 未満である希土類元素系触媒を用いて合成され、好ましくはムーニー粘度 (100℃, ML<sub>1+4</sub>) が 20~50 のポリブタジ

エン10~100質量部と、(B)シスー1, 4結合を90%以上含有し、重量平均分子量と数平均分子量との比が3.5以上で、ムーニー粘度(100℃, ML<sub>1+4</sub>)が50以上であるポリブタジエン90~0質量部とからなるポリブタジエンを基材ゴムの主成分とすることにより、反発性が高く、初速、飛距離を確保しながら、より一層の優れた加工性を確保することができ、これを混練したとき、ロールへの巻き付き性が非常に良く、シート状に加工した場合等のゴムの状態、他の配合成分との分散性がより高まり、加工性の良好な高反発性を有するゴルフボール用成形品を得ることができ、飛距離の改良されたゴルフボールを与えることができることを知見し、本発明をなすに至った。

【0009】従って、本発明は、上記ポリブタジエン(A)10~100質量部と、ポリブタジエン(B)90~0質量部とからなるポリブタジエンを基材ゴムの主成分とするゴム組成物の加熱成形物を構成要素とすることを特徴とするゴルフボールを提供する。

【0010】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明のゴルフボールに用いるゴム組成物は、その基材ゴムが、(A)シスー1, 4結合を90%以上含有し、重量平均分子量と数平均分子量との比(分子量分布)が3.5未満である希土類元素系触媒を用いて合成されたポリブタジエン10~100質量部と、(B)シスー1, 4結合を90%以上含有し、重量平均分子量と数平均分子量との比(分子量分布)が3.5以上で、ムーニー粘度(100℃, ML<sub>1+4</sub>)が50以上であるポリブタジエン90~0質量部とからなるポリブタジエンをその主成分とする。

【0011】ここで、ポリブタジエン(A)の分子量分布(重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnとの比Mw/Mn)は3.5未満であり、好ましくは2以上3.5未満、更に好ましくは2.5以上3.5未満であり、3.5以上のもののみを使用した場合には反発の低下を招く。

【0012】また、ポリブタジエン(A)は、ムーニー粘度(100℃, ML<sub>1+4</sub>)が20~50、より好ましくは20~45であるものを用いることが加工性、反発性等の点で好ましい。

【0013】更に、このポリブタジエン(A)としては、市販品を用いることができるが、この中で重合触媒として希土類元素系触媒を用いて形成したものを使用し、中でもネオジウム系触媒を用いて形成したものが好ましい。

【0014】なお、ポリブタジエン(A)は、例えば特開平7-268132号公報に記載されている方法などにより、重合後に末端変性剤を反応させて変性したものを使用することができる。

【0015】一方、ポリブタジエン(B)の分子量分布は3.5以上であり、好ましくは3.5~6.0、更に

好ましくは3.5~5.0である。分子量分布があまり高すぎると反発性が低下するおそれがある。また、ムーニー粘度は50以上であり、好ましくは50~90、更に好ましくは50~70である。ムーニー粘度があまり高すぎると加工性が低下するおそれがある。

【0016】なお、ポリブタジエン(B)の製造法としては特に限定されない。

【0017】また、ポリブタジエン(A)、(B)とも、シスー1, 4結合の含有量が90%以上であることが必要で、これが90%より低いと反発性に劣る。更に、ポリブタジエン(A)、(B)のMwは $30 \times 10^4 \sim 80 \times 10^4$ とすることができる。

【0018】上記ポリブタジエン(A)とポリブタジエン(B)とは、ポリブタジエン(A)10~100質量部、好ましくは10~90質量部、ポリブタジエン(B)90~0質量部、好ましくは90~10質量部で配合するものであり、ポリブタジエン(A)にポリブタジエン(B)を組み合わせることで、反発性を維持しながら、より一層の加工性を確保することができる。この場合、ポリブタジエン(A)を50質量部以下の割合で使用しても、その効果を良好に発揮することができるが、ポリブタジエン(A)が10質量部より少ないと、良好な反発性が得られない。

【0019】本発明の基材ゴムは、上記ポリブタジエン(A)、(B)を主成分とするが、本発明の効果を妨げない範囲で他のポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレンブタジエンゴム、天然ゴム等のジエン系ゴムを配合することができる。

【0020】本発明のゴム組成物は、上記基材ゴム以外に、アクリル酸亜鉛、メタクリル酸亜鉛等の不飽和脂肪酸の亜鉛塩、不飽和脂肪酸のマグネシウム塩、その他の金属塩やトリエタノールプロパンメタクリレート等のエステル化合物、メタクリル酸等の不飽和脂肪酸などの架橋剤を上記基材ゴム100部(質量部、以下同じ)に対し好ましくは15~40部の範囲で含有する。

【0021】また、ジクミルパーオキシサイド等の有機過酸化物を上記基材ゴム100部に対して好ましくは0.1~3部の範囲で含有する。更に、必要によりペンタクロロチオフェノール亜鉛塩やジフェニルジスルフィド等の有機硫黄化合物などの加硫剤を基材ゴム100部に対して0.01~5部の範囲で配合することができる。

【0022】更に、必要に応じて、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等の老化防止剤、比重調整用等として酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等の充填剤を配合することができる。この場合、充填剤の配合量は、基材ゴム100部に対し130部以下とすることができるが、好ましくは反発性等の点で50部より少なくすることがよく、より好ましくは45部以下、特に40部以下とすることが好ましい。なお、充填剤を配合する場合の下限配合量は1部

以上、特に3部以上が好ましい。

【0023】上記ゴム組成物は、通常の混練機、例えばバンバリーミキサー、ニーダー、ロール等を用いて混練し、得られたコンパウンドをコンプレッション成形、インジェクション成形等によって所望形状に成形する。この場合、加硫は130～180℃で10～60分の条件とすることができる。

【0024】本発明のゴルフボールは、ワンピースソリッドゴルフボール、ツーピースソリッドゴルフボール、スリーピース以上のマルチプルソリッドゴルフボール、糸巻きゴルフボールとして製造し得るが、本発明に係るゴム組成物は、ワンピースゴルフボール、ツーピース、スリーピース以上のマルチプルソリッドゴルフボールの最内層ソリッドコア、最外層カバーやこれらコアとカバーとの間に形成される中間層のゴム材料として使用することができ、また糸巻きゴルフボールのソリッドセンター、糸ゴムや1層又は2層以上のカバーの材料として使用することができる。

【0025】この場合、上記ゴルフボールの構成は通常\*

	Mw	Mw/Mn	ジス-1:4結合 (%)	ムーニー粘度*	重合触媒	
BR (a)	53×10 <sup>4</sup>	2.8	96	43	Nd	CNB-700 /JSR
BR (b)	59×10 <sup>4</sup>	5.1	98	52	Nd	CB23 /BAYER
BR (c)	73×10 <sup>4</sup>	4.2	96	60	Ni	BR18 /JSR
BR (d)	63×10 <sup>4</sup>	4.2	96	44	Ni	BR01 /JSR

\* ムーニー粘度: ML<sub>1+1</sub> (100℃)

【0030】

(実施例・比較例 I)

BR

アクリル酸亜鉛

酸化亜鉛

ジクミルパーオキシサイド

上記成分をニーダーにて混練した後、155℃、25分にて加圧成形し、直径38.5mmのソリッドコアを作成した。

【0031】このソリッドコアに、カバー材として着色、比重調整されたアイオノマー樹脂(ハイミラン1605、三井・デュポンポリケミカル社製)を用いて射出成形によりカバーを被覆し、直径42.7mm、重さ4

\*の構成とすることができ、例えばソリッドコアは1層又は2層以上の構成、カバーは1層又は2層以上の構成にするなど公知の構成を採用し得、ゴルフ規則に従って直径42.67mm以上、重量45.93g以下に形成することができる。

【0026】

【発明の効果】本発明のゴルフボールは、加工性に優れ、しかも反発性が高く、初速が向上して飛距離が増大したものである。

【0027】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0028】ポリブタジエン(BR)として表1に示す(a)～(d)のものをを用い、以下の実施例、比較例のゴルフボールを作成した。

【0029】

【表1】

100部

23部

21.5部

1部

5.2gのツーピースソリッドゴルフボールを得た。

【0032】上記ソリッドコアの硬度及び初速、ソリッドゴルフボールの飛距離、更に加工性を測定した結果を表2に示す。

【0033】

【表2】

		実施例		比較例			
		1	2	1	2	3	4
BR (部)	BR (a)	40	80	—	10	—	80
	BR (b)	—	—	—	—	40	—
	BR (c)	60	20	—	—	60	—
	BR (d)	—	—	100	90	—	20
コア硬度 (mm)		3.4	3.3	3.3	3.3	3.4	3.3
コア初速 (m/s)		+0.36	+0.3	0	0	+0.15	0
ボール飛距離 (m)		+3	+3	0	0	+1	0
加工性		◎	◎	△	△	○	△

\*コア硬度：980N荷重負荷時のコアのたわみ変形量  
数値が大きい程柔らかいことを示す

\*コア初速：公認機関USGAと同タイプの初速度計に  
て測定

比較例1の値を基準にした時の差で表す

\*ボール飛距離：ロボットマシンにW#1クラブを取り  
付け、ヘッドスピード45m/sで打撃した時のキャリ  
ーを比較例1の値を基準にした時の差で表す

(実施例・比較例I I)

BR

100部

アクリル酸亜鉛

23部

酸化亜鉛

25.2部

ジクミルパーオキサイド

1部

上記成分をニーダーにて混練した後、155℃、25分  
にて加圧成形し、直径35.2mmのインナーコアを作  
成した。

【0035】このインナーコアに、着色、比重調整され  
たアイオノマー樹脂（ハイミラン1855、三井・デュ  
ポンポリケミカル社製）を用いて射出成形により中間層  
を被覆して直径38.6mmのソリッドコアを作成し、  
更に着色、比重調整されたアイオノマー樹脂（ハイミラ  
ン1605、三井・デュポンポリケミカル社製）を用い※

\*\*加工性：ロールへの巻き付き状態、シート状に加工し  
たゴムの状態、薬品の分散状態より判定

(評価) ◎：とても良い

○：良い

△：良くない

×：悪い

※で射出成形によりカバーを被覆し、直径42.7mm、  
重さ45.2gのスリーピースソリッドゴルフボールを  
得た。

【0036】上記ソリッドコアの硬度及び初速、ソリッ  
ドゴルフボールの飛距離、更に加工性を測定した結果を  
表3に示す。

【0037】

【表3】

		実施例		比較例			
		3	4	5	6	7	8
BR (部)	BR (a)	40	80	—	10	—	80
	BR (b)	—	—	—	—	40	—
	BR (c)	60	20	—	—	60	—
	BR (d)	—	—	100	90	—	20
コア硬度 (mm)		3.4	3.3	3.3	3.3	3.4	3.3
コア初速 (m/s)		+0.3	+0.25	0	0	+0.1	0
ボール飛距離 (m)		+3	+3	0	0	+1	0
加工性		◎	◎	△	△	○	△

\*コア硬度：980N荷重負荷時のコアのたわみ変形量  
数値が大きい程柔らかいことを示す

\*コア初速：公認機関USGAと同タイプの初速度計に  
て測定

比較例5の値を基準にした時の差で表す

\* ボール飛距離：ロボットマシンにW#1クラブを取り付け、ヘッドスピード45m/sで打撃した時のキャリーを比較例5の値を基準にした時の差で表す

\* 加工性：ロールへの巻き付き状態、シート状に加工したゴムの状態、薬品の分散状態より判定

\*

【0038】

〔実施例・比較例III〕

BR	100	部
メタクリル酸	22.5	部
酸化亜鉛	22	部
ジクミルパーオキサイド	1	部

上記成分をニーダーにて混練した後、170℃、25分にて加圧成形し、直径42.7mm、重さ45.4gのワンピースソリッドゴルフボールを得た。

※を測定した結果を表4に示す。

【0040】

【表4】

【0039】このボールの硬度、初速、飛距離、加工性※

		実施例		比較例			
		5	6	9	10	11	12
BR (部)	BR (a)	40	80	—	10	—	80
	BR (b)	—	—	—	—	40	—
	BR (c)	60	20	—	—	60	—
	BR (d)	—	—	100	90	—	20
ボール硬度 (mm)		2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
ボール初速 (m/s)		+0.2	+0.15	0	0	0	0
ボール飛距離 (m)		+2	+2	0	0	0	0
加工性		◎	◎	△	△	○	△

\* ボール硬度：980N荷重負荷時のボールのたわみ変形量

30

数値が大きい程柔らかいことを示す

\* ボール初速：公認機関USGAと同タイプの初速度計にて測定

比較例9の値を基準にした時の差で表す

\* ボール飛距離：ロボットマシンにW#1クラブを取り付け、ヘッドスピード45m/sで打撃した時のキャリー

一を比較例9の値を基準にした時の差で表す

\* 加工性：ロールへの巻き付き状態、シート状に加工したゴムの状態、薬品の分散状態より判定

(評価) ◎：とても良い

○：良い

△：良くない

×：悪い